

16
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FORMATION OF RESIST PATTERN HAVING THICKNESS DISTRIBUTION

Patent Number:

Publication date: 1989-08-11

Inventor(s): HIYOSHI YASUO; others: 04

Applicant(s):: HITACHI LTD

Requested Patent: JP1200258

Application Number: JP19880022788 19880204

Priority Number(s):

IPC Classification: G03F7/20 ; G03C5/00 ; G03C5/08 ; G03F1/00 ; G03F7/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To efficiently form a resist pattern having a desired thickness distribution by forming grooves on one face of a photomask substrate and filling these grooves with an ultraviolet absorbent and using this photomask to expose a photoresist on a substrate to transfer the grooves to the photoresist.

CONSTITUTION:Grooves 2 which are formed on one face of a photomask substrate 1, through which ultraviolet rays are transmitted, and have a depth distribution are filled with an ultraviolet absorbent 3 to flatten the surface. Ultraviolet antireflection films 4 are formed on both faces, and an absorbent-buried surface side 5a of this photomask 5 and a positive photoresist 7 related to the photoresist are opposed to each other. Ultraviolet rays are projected from the side of the photomask 5 to the positive photoresist 7 to expose them. Thereafter, the photoresist 7 is developed. Thus, a resist exposed part 8 of the photoresist 7 disappears and a resist unexposed part 9 remains to form a resist pattern having a thickness distribution.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

引用例の写し

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-200258

⑮ Int.Cl.⁴

G 03 F 7/20
G 03 C 5/00
5/08

識別記号

3 0 1
3 0 1

庁内整理番号

6906-2H
7267-2H
7267-2H※

④ 公開 平成1年(1989)8月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法

② 特 願 昭63-22788

② 出 願 昭63(1988)2月4日

⑦ 発 明 者 日 良 康 夫 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑦ 発 明 者 佐 藤 秀 己 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑦ 発 明 者 福 島 貴 子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑦ 発 明 者 川 本 和 民 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑦ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑦ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 紫外線を透過するホトマスク用基板の一方の面に形成した、深さ分布を有する溝内へ紫外線吸収剤を埋設し、その表面を平坦化してなるホトマスクの吸収剤埋設面側と、ホトレジストを形成したパターン形成用基板の前記ホトレジストとを対向させ、前記ホトマスク側からホトレジストへ紫外線を露光したのち、前記ホトレジストを現像するようにしたことを特徴とする、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法。

2. ホトマスクの少なくとも一方の面に、紫外線反射防止膜を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、レジストパターンの形成方法に係り、

特に、ブレード回折格子のような、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法に関するものである。

[従来の技術]

従来、厚さ分布を有するレジストパターンを形成する方法としては、例えば、西原浩ほか著“光集積回路”第220頁から第224頁(昭和60年2月、オーム社発行)に記載されているように、電子ビーム描画法が知られている。

この方法は、細く絞った電子ビームを電子線レジストへ照射し、照射された部分の電子線レジストへを3次元架構させ、有機溶剤の現像液に溶解しない残存部分によってレジストパターンを形成する、いわゆる電子線リソグラフィによるものである。レジストパターンの厚さは、電子線レジストへのビーム照射量により変化させることが可能であり、たとえばビーム照射量を大にすることによりレジストパターンの厚さを厚く、また小にすることにより薄くすることができる。

ところで、電子ビームのスポット径は0.05

μm 程度まで絞ることができることから、たとえば $1\mu\text{m}$ 幅程度の微細パターンを形成する場合には、 $1\mu\text{m}$ 幅を20分割して、各分割された線幅毎にビーム照射量を変化させれば、厚さ分布を有するレジストパターンを得ることができるものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記した、従来の電子ビーム描画法による、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法は、電子ビームを制御するためのプログラムが複雑であること、また照射に長時間を要すること、この方法の実施に使用する電子線描画装置が高価であること、などから生産性に大きな難点があった。

本発明は、上記した従来技術の課題を解決して、厚さ分布を有するレジストパターンを、高能率に且つ安価に形成することができる、レジストパターンの形成方法の提供を、その目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決するための本発明に係る厚さ分

によって露光する。そして、このホトレジストを現像することにより、レジスト露光部が消失し、レジスト未露光部が残存し、厚さ分布を有するレジストパターンが形成される。

なお、前記ホトマスクの、吸収剤埋設面もしくは反対側の下面、あるいは両面に紫外線反射防止膜を形成するようにすれば、さらに高精度な厚さ分布を有するレジストパターンを形成することができる。

〔作用〕

ホトマスク用基板の一方の面に、所望形状、寸法の深さ分布を有する溝を形成し、この溝内へ紫外線吸収剤を埋設してなるホトマスクを使用して、パターン形成用基板上のホトレジストを露光すれば、前記溝がホトレジストへ転写され、所望の厚さ分布を有するレジストパターンが高能率に生産される。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって、図面を用いて説明する。

布を有するレジストパターンの形成方法の構成は、紫外線を透過するホトマスク用基板の一方の面に形成した、深さ分布を有する溝内へ紫外線吸収剤を埋設し、その表面を平坦化してなるホトマスクの吸収剤埋設面側と、ホトレジストを形成したパターン形成用基板の前記ホトレジストとを対向させ、前記ホトマスク側からホトレジストへ紫外線を露光させたのち、前記ホトレジストを現像するようにしたものである。

さらに詳しくは、次のとおりである。

ホトマスク（詳細後述）を使用し、紫外線によるホトリソグラフィにより、厚さ分布を有するレジストパターンを高能率に形成するものである。

すなわち、機械加工により、石英基板あるいは透明なガラス基板の上面に深さ分布を有する溝を形成し、この溝内へ紫外線を吸収する物質、すなわち紫外線吸収剤を埋め込んだのち、上面の吸収剤を研磨により平坦化して得られたものをホトマスクとして用い、パターン形成用基板上に形成したホトレジストを前記ホトマスクを介して紫外線

第1図は、本発明の一実施例に係る厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法の実施に使用される、ホトマスクの製造プロセスの一例を示す製造プロセス図、第2図は、このホトマスクを使用して、厚さ分布を有するレジストパターンを形成するプロセスの一例を示すレジストパターン形成プロセス図である。

このレジストパターンの形成方法の概要を、第1、2図を用いて説明すると、これは、紫外線を透過するホトマスク用基板1の一方の面に形成した、深さ分布を有する溝2内へ紫外線吸収剤3を埋設し、その表面を平坦化し、さらに両面に紫外線反射防止膜4を形成してなるホトマスク5の吸収剤埋設面側5aと、ホトレジストに係るポジ型ホトレジスト7を形成したパターン形成用基板6の前記ポジ型ホトレジスト7とを対向させ、ホトマスク5側からポジ型ホトレジスト7へ紫外線1を露光したのち、ポジ型ホトレジスト7を現像するようにしたものである。これにより、ポジ型ホトレジスト7のレジスト露光部8が消失し、レ

ジスト未露光部9が残存して、これが厚さ分布を有するレジストパターン10となるものである。

以下詳細に説明する。

まず、ホトマスク5について述べる。

ホトマスク用基板1の材料としては、紫外線を透過する物質全般が使用できる。たとえば石英、合成石英、 SiO_2 系ガラス、 LiNbO_3 などがよく、これらのうち特に加工性、光透過性の良い合成石英、 SiO_2 系ガラスが適している。

このホトマスク用基板1の一方の面に、深さ分布を有する溝4を形成する方法は、ダイヤモンドバイトを装着した公知の数値制御方式の切削装置を用いることにより形成するのがよい。あるいは、先端をシャープにみがいたダイヤモンドバイトをホトマスク用基板1の表面へ押しつけて、該基板1を所望の形状に塑性変形させて凹凸を形成したのち、その凸部分をラッピングして取り除くことにより形成してもよい。さらにまた、ルーリングエンジンを用いた超精密塑性加工を行なったのち、ラッピングすれば線幅がサブミクロンの微細

パターン溝を形成することができる。

溝2内へ埋設する紫外線吸収剤3は、ホトマスク用基板1との界面で紫外線が反射しないように、ホトマスク用基板1とほぼ同一の屈折率を有する材料から選択することが望ましい。具体的には、各種の高分子材料、 SiO_2 系ガラス、カルコゲナイド化合物、金属酸化物、窒化物などがよい。これらのうち特に高分子材料が有効であって、高分子材料に紫外線吸収剤を混合し、これを有機溶剤に溶解した液を使用するのがよい。

この紫外線吸収剤3を溝2内へ埋設する方法としては、高分子材料の紫外線吸収剤3の場合には、スピンコート法により膜を塗布し、加熱することにより有機溶剤を飛ばしたのち、研磨して余分の膜を削り取ればよい。 SiO_2 系のガラス、カルコゲナイド化合物、金属酸化物、窒化物の紫外線吸収剤3の場合には、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などにより成膜したのち、研磨して余分の膜を削り取るとともに平坦化することにより形成することができる。

紫外線反射防止膜4は、紫外線の利用効率を高めるとともに、ポジ型ホトレジスト7、パターン形成用基板6からの反射光を少なくし、感度と解像度をさらに向上させるのに有効であり、その材料としては、酸化クロムあるいは、 TiO_2 、 SiO_2 の多層膜などが用いられる。この紫外線反射防止膜4は、紫外線吸収剤3の保護膜としての作用をも有するものであって、紫外線吸収剤3に傷がついたり、ほこりがついたりするのを防止することができる。

上記のように構成したホトマスク5を使用して、その吸収剤埋設面側5aとポジ型ホトレジスト7とを密着させ、紫外線11をホトマスク5を介してポジ型ホトレジスト7へ照射すると、現像時に、ポジ型ホトレジスト7のレジスト露光部8が現像液に溶解して消失し、レジスト未露光部9が残存して、所望の厚さ分布を有するレジストパターン10が得られる。

次に、厚さ分布を有するレジストパターンが形成される原理を、図面を用いて説明する。

第3～5図は、第1図に係る方法によって、厚さ分布を有するレジストパターンが形成される原理を説明するためのものであり、第3図は、紫外線吸収剤を通過した紫外線によるポジ型ホトレジストの露光状態を示す模式図、第4図は、前記ポジ型ホトレジストの露光量とレジスト残膜率との関係を示す露光量－残膜率特性図、第5図は、紫外線吸収剤の厚さとレジスト残膜率との関係を示す吸収剤厚さ－残膜率特性図である。

第3図において、ホトマスク5へ入射する入射光強度を I_0 、紫外線吸収剤3の厚さを x 、吸光係数を α 、紫外線吸収剤3を透過した透過光強度を I_1 とすれば、光透過率 T は、次の(1)式によって表わされる。

$$T = \frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha x} \dots \dots \dots (1)$$

一方、ポジ型ホトレジスト7の露光量(ただし常用対数表示)とレジスト残膜率との関係は、第4図に示すようになるが、その直線領域を使用するものとする。この直線領域の傾斜角を θ とすれ

ば、この傾斜角 θ は、次の(2)式によって表わされる。

$$\theta = \tan^{-1} \gamma \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 γ はポジ型ホトレジスト7の解像度を示すパラメータ γ 値である。

また、レジスト残膜率が0となるときの露光量を E_0 、レジスト残膜率が1となるときの露光量を E_1 とすれば、露光量 E のときのレジスト残膜率は、次の(3)式によって表わされる。

$$\text{レジスト残膜率} = \gamma \log_{10} \frac{E_0}{E} \dots \dots (3)$$

ところで、光量 E_0 の光が紫外線吸収剤3の厚さ x の部分を通じたときの露光量は、前記光透過率 T を使用すれば TE_0 である。この TE_0 を前記(3)式に代入すれば、レジスト残膜率は、次の(4)式で表わされる。

$$\begin{aligned} \text{レジスト残膜率} &= \gamma \log_{10} \frac{1}{T} \\ &= (\log_{10} e) \gamma \alpha x \\ &= \frac{1}{2.303} \gamma \alpha x \dots \dots (4) \end{aligned}$$

紫外線吸収剤3をスピコート法によって塗布した。次に研磨により余分の紫外線吸収剤を除去して、第1図に示すように上面を平坦化したのち、酸化クロムの紫外線反射防止膜4をスパッタリングにより形成し、ホトマスク5を製造した。

パターン形成用基板6に係る SiO_2 系ガラス基板(BK7ガラス)にポジ型ホトレジスト7を $1\mu m$ 塗布した。このポジ型ホトレジスト7の露光量とレジスト残膜率の関係は、第6図に示すようになっており、露光量が $50 mJ/cm^2$ (i線)のときレジスト残膜率は0、露光量が $15.8 mJ/cm^2$ (i線)のときレジスト残膜率は1であり、パラメータ γ 値は2である。

前記ホトマスク5を、BK7ガラス上のポジ型ホトレジスト7に密着させて、ポジ型ホトレジスト7を露光した。この際の露光量は、 $50 mJ/cm^2$ とした。露光時間は、20秒であった。この露光後に有機溶剤で現像し、レジストパターンを形成した。ホトマスク5に形成した紫外線吸収剤3の厚さと、レジスト残膜率の関係を調べたところ、

すなわ、紫外線吸収剤3の厚さ x とレジスト残膜率との関係は、第5図に示すように直接関係になり、ポジ型ホトレジスト7のパラメータ γ 値、紫外線吸収剤3の吸光係数 α の値を適当にコントロールしたものを使用することにより、溝4に形成したとほぼ同一形状の、厚さ分布を有するレジストパターンを形成することができる。

具体例を、第6、7図を参照して説明する。

第6、7図は、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法の具体例を示すものであり、第6図は、その露光量-残膜率特性図、第7図は、吸収剤厚さ-残膜率特性図である。

厚さ $1.5 mm$ 、大きさ $10 cm$ 角のホトマスク用基板1に係る合成石英基板に、ダイヤモンドバイトを用いた切削により、第1図に示すような三角形の溝2を形成した。この溝2の深さは $1.2\mu m$ 、三角形の角度は 45° 、溝間のピッチは $1.2\mu m$ 、溝の長さは $1 cm$ 、本数は 100 本とした。研磨により切削時に生じたバリを除去したのち、吸光係数 α が $1 \times 10^{-2} (cm^{-1})$ の高分子材料の

第7図に示す関係が得られた。すなわち得られたレジストパターンは、ホトマスク5に形成した、紫外線吸収剤3を埋め込んだ溝2の形状を転写しており、最大厚さ $1\mu m$ 、ピッチ $1.2\mu m$ のこぎり形の厚さ分布をもったレジストパターンが形成されていることが確認された。

このような厚さ分布を有するレジストパターン付きBK7ガラス板は、たとえば回折格子として使用することができる。特にレジストパターンが三角形であることから、いわゆるブレード回折格子であり、一般に矩形の回折格子に比較して、効率の高い回折格子として使用することができるものである。

以上説明した実施例によれば、次の効果がある。

ホトマスク用基板1に所望の溝2を形成し、そこに紫外線吸収剤3を入れたホトマスク5を使用すれば、溝2がポジ型ホトレジスト7へ転写されるため、厚さ分布をもったレジストパターン10が効率良く生産できる。

このような厚さ分布をもったレジストパターン

10は、たとえばそれを光学ガラス上に形成すれば、フレネルレンズなど各種のレンズ、性能の良い回折格子となる。また、このレジストパターン10をマスクにして、ドライエッチングなどでレジストパターン下部の膜あるいは基板を削ることにより、レジスト材料とは材質の異なる光学素子を形成することもできる。

〔発明の効果〕

以上詳細に説明したように本発明によれば、従来高価な電子線描画装置を使用し、長時間を要して形成していた厚さ分布を有するレジストパターンを、高能率に且つ安価に形成することができる。レジストパターンの形成方法を提供することができる。

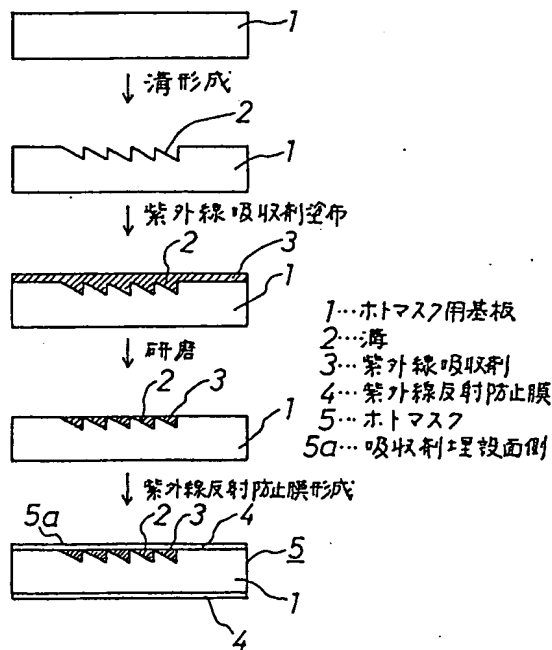
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例に係る厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法の実施に使用される、ホトマスクの製造プロセスの一例を示す製造プロセス図、第2図は、このホトマスクを使用して、厚さ分布を有するレジストパターンを形

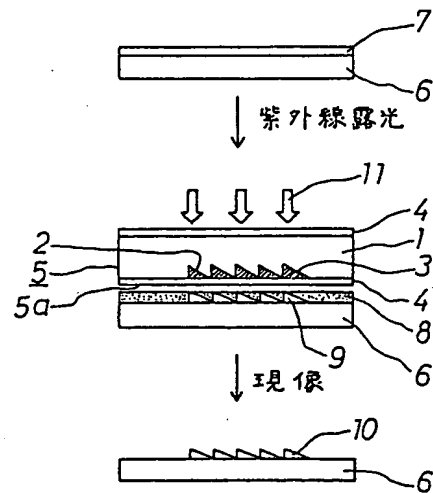
成するプロセスの一例を示すレジストパターン形成プロセス図、第3～5図は、第1図に係る方法によって、厚さ分布を有するレジストパターンが形成される原理を説明するためのものであり、第3図は、紫外線吸収剤を通過した紫外線によるポジ型ホトレジストの露光状態を示す模式図、第4図は、前記ポジ型ホトレジストの露光量とレジスト残膜率との関係を示す露光量－残膜率特性図、第5図は、紫外線吸収剤の厚さとレジスト残膜率との関係を示す吸収剤厚さ－残膜率特性図、第6、7図は、厚さ分布を有するレジストパターンの形成方法の具体例を示すものであり、第6図は、その露光量－残膜率特性図、第7図は、吸収剤厚さ－残膜率特性図である。

1…ホトマスク用基板、2…溝、3…紫外線吸収剤、4…紫外線反射防止膜、5…ホトマスク、5a…吸収剤埋設面側、6…パターン形成用基板、7…ポジ型ホトレジスト、10…厚さ分布を有するレジストパターン、11…紫外線。

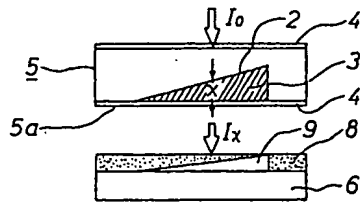
代理人 弁理士 高橋明夫



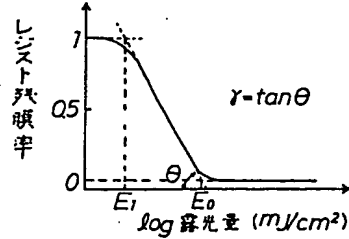
第1図



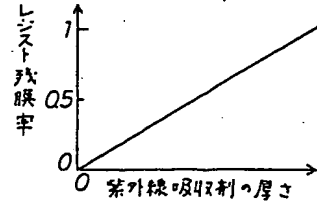
第2図



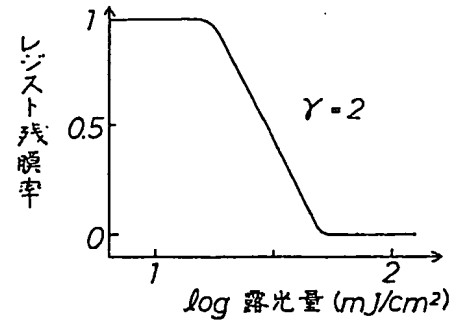
第3図



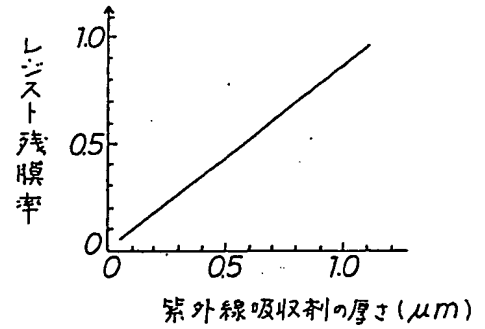
第4図



第5図



第6図



第7図

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

G 03 F 1/00

7/00

識別記号

G C A

庁内整理番号

H-7204-2H

U-7204-2H

6906-2H

⑦発明者 伊藤 顕 知

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作
所生産技術研究所内